

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

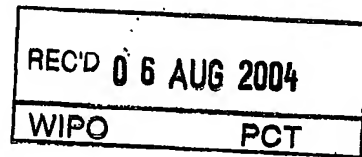
14. 6. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 6 月 1 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 6 5 3 8 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 6 5 3 8 4]



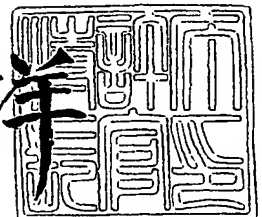
出 願 人 フロンティアカーボン株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 7 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願

【整理番号】 J10400

【提出日】 平成15年 6月10日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎殿

【国際特許分類】 C01B 31/02

【発明の名称】 フラーレンの製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 フロンティアカーボン株式会社内

【氏名】 武原 弘明

【特許出願人】

【識別番号】 502236286

【氏名又は名称】 フロンティアカーボン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090697

【弁理士】

【氏名又は名称】 中前 富士男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 044484

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フラーレンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスをフラーレン反応炉に設けた吐出部から該フラーレン反応炉内に吐出し燃焼させてフラーレンを製造する方法において、

前記原料炭化水素含有ガスと前記酸素含有ガスが前記フラーレン反応炉内に吐出される際の前記吐出部からの平均吐出速度を 75 cm/秒 を超えかつ 1000 cm/秒 以下とすることを特徴とするフラーレンの製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載のフラーレンの製造方法において、前記フラーレン反応炉内の圧力が 20 トール以上かつ 100 トール以下、好ましくは 30 トール以上かつ 50 トール以下であることを特徴とするフラーレンの製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 及び 2 のいずれか 1 項に記載のフラーレンの製造方法において、前記原料炭化水素含有ガスが燃焼する際の前記酸素含有ガス中の酸素に対する該原料炭化水素含有ガス中の炭素の元素組成比が 1.08 以上かつ 1.56 以下、好ましくは 1.1 以上かつ 1.36 以下であることを特徴とするフラーレンの製造方法。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のフラーレンの製造方法において、前記酸素含有ガスが濃度 99% 以上の酸素ガスであることを特徴とするフラーレンの製造方法。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のフラーレンの製造方法において、前記原料炭化水素含有ガスは予熱されて前記吐出部から前記フラーレン反応炉内に吐出されることを特徴とするフラーレンの製造方法。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のフラーレンの製造方法において、前記酸素含有ガスは予熱されて前記吐出部から前記フラーレン反応炉内に吐出されることを特徴とするフラーレンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フラーレンの原料供給量を多くしてフラーレンの収率及び副製するす状物質中でのフラーレン含有率を向上させてフラーレンの生産量を増加させるフラーレンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

フラーレンは、ダイヤモンド、黒鉛に次ぐ第三の炭素同素体の総称であり、C₆₀やC₇₀をはじめとする一群の球殻状の炭素分子のことを指し、C₆₀やC₇₀の他、C₇₄、C₇₆、C₇₈、C₈₀、C₈₂、C₈₄、C₈₆、C₈₈、C₉₀、C₉₂、C₉₄、C₉₆等があるが、球殻状であれば良く、炭素数に上限はない。

フラーレンの存在が最終的に確認されたのは比較的最近の1990年のことであり、比較的新しい炭素材料であるが、その特殊な分子構造ゆえに特異的な物理的性質を示すことが認められ、例えば、超硬材料への応用、医薬品への応用、超伝導材料への応用、半導体製造への応用等の広範囲な分野に渡り、革新的な用途開発が急速に展開されつつある。特に、フラーレンの中でもC₆₀及びC₇₀は比較的合成が容易であり、それゆえ今後の需要も爆発的に高まることが予想されている。

現在までにさまざまなフラーレンの合成法が提案されているが、いずれの方法においても、これまでにフラーレンを安価に大量に製造する方法は確立されていない。これらの方法のうち、最も安価で、効率的な製造方法の一つと考えられるのは燃焼法である。

【0003】

燃焼法は、フラーレン反応炉内に形成した火炎中で炭素含有化合物を燃焼させることによりフラーレンを製造するもので、燃焼のための燃料とフラーレンの原料は同一の炭素含有化合物を使用することができる。

ここで、フラーレンが生成するには炭素含有化合物を燃焼させるときの火炎の条件が重要となる。この火炎の条件は、炭素含有化合物が燃焼する際の酸素に対する炭素含有化合物中の炭素の元素組成比（C/O比）、フラーレン反応炉内の圧力、炭素含有化合物を燃焼させる際の希釈剤濃度、温度、炭素含有化合物の火炎中での滞留時間、炭素含有化合物のガス及び酸素ガスを含んだ混合ガスのバーナ

におけるガス速度を含むパラメータ群から選択されるパラメータの1つ以上を制御することにより調整することができる。

例えば、フラーレン反応炉内を減圧にして、C/O比を0.72～1.07、希釈剤濃度を0～40モル%、温度を1400～3000 K、ガス速度を14～75 cm/秒に調整することにより、炭素含有化合物中の炭素に対するフラーレンの収率を0.002～0.24%、副製したすす状物質のフラーレン含有率を0.003～7%の範囲にすることができる（例えば、特許文献1参照）。

【0004】

【特許文献1】

特表平6-507879号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、火炎の条件を調整してもフラーレンの収率は0.002～0.24%、すす状物質のフラーレン含有率は0.003～7%と小さい。このため、フラーレンの収率を上げると共に、すす状物質のフラーレン含有率をいかに高めるかが大きな課題となっている。

本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、フラーレンの原料供給量を多くしてフラーレンの収率及びすす状物質のフラーレン含有率を向上させてフラーレンの生産量を増加させることが可能なフラーレン製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

前記目的に沿う本発明に係るフラーレンの製造方法は、原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスをフラーレン反応炉に設けた吐出部から該フラーレン反応炉内に吐出し燃焼させてフラーレンを製造する方法において、

前記原料炭化水素含有ガスと前記酸素含有ガスが前記フラーレン反応炉内に吐出される際の前記吐出部からの平均吐出速度を75 cm/秒を超えかつ1000 cm/秒以下、好ましくは200 cm/秒以上かつ600 cm/秒以下にして、前記原料炭化水素ガス中の炭素に対するフラーレンの収率及び副製したすす状物質

中に含まれるフラーレン含有率を大きくする。

【0007】

吐出部からフラーレン反応炉内に吐出する原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスの平均吐出速度を $75 \text{ cm}^3/\text{秒}$ を超えかつ $1000 \text{ cm}^3/\text{秒}$ 以下、好ましくは $200 \text{ cm}^3/\text{秒}$ 以上かつ $600 \text{ cm}^3/\text{秒}$ 以下に設定することにより、フラーレン反応炉内に多量の原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスを流入させることができ、フラーレン反応炉の吐出部の下流側に各ガスの顕著な吐出流を形成することができる。

このため、フラーレン反応炉内では、燃焼により発生した燃焼ガスがフラーレン反応炉の上流側（吐出部側）から下流側に向けて流出する流れの形成が促進されて、燃焼ガスに自己循環流が発生するのを防止できると考えられる。

【0008】

この燃焼ガスのスムーズな流れの形成はフラーレンの安定的な生成、収率の増大に影響が大きく、重力下（地球上）でフラーレンを製造する場合には、吐出部を上方とし、下方に向けて各ガスを吐出して燃焼させる、いわゆる下向き燃焼とすることが、安定した燃焼ガスの形成に役立つ。

また、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスの吐出部からの平均吐出速度が大きいと、放熱の割合が小さくなり発熱量から放熱量を差し引いて得られる実質的な燃焼ガスの温度が高くなると考えられる。

ここで、吐出部からは、原料炭化水素含有ガス、酸素含有ガスをそれぞれ個別に吐出してフラーレン反応炉内で混合するようにしても、あるいは、予混合して混合ガスの状態にしてフラーレン反応炉内に吐出してもよい。

【0009】

ここで、吐出部からの平均吐出速度は、フラーレン反応炉内に供給されたときの原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスの合算体積を、フラーレン反応炉内で吐出部が分布している領域の横断面積で除して求められるものであるが、フラーレン反応炉内の炉内圧力、吐出時のガス温度によって変化する。

また、吐出部が分布している領域の横断面積で除すため、吐出部の構造（例えば、吐出口の内径、吐出口の配置ピッチ、吐出口の個数）が変化しても、吐出部か

らの平均吐出速度は一定として扱うことができ、フラーレン反応炉の運転パラメータとしては好適である。

【0010】

なお、吐出口の大きさが小さくなると吐出速度は大きくなるので、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスが吐出部から実際に吐出される際の吐出速度は吐出部からの平均吐出速度に比較して大きくなっている。しかしながら、フラーレンを製造する際には、吐出速度が吐出部からの平均吐出速度に近づくように、吐出部の構造を調整することが好ましい。

ここで、吐出速度と吐出部からの平均吐出速度の関係は、吐出速度／吐出部からの平均吐出速度の値が10以下、好ましくは5以下、より好ましくは2以下がよい。

なお、吐出速度／吐出部からの平均吐出速度の値を、装置（例えば、吐出部、フラーレン反応炉）を特殊な構造とすることにより1とすることも可能であるが、通常使用される装置においては吐出速度／吐出部からの平均吐出速度の値は1以上となる。

【0011】

フラーレン反応炉内に供給される原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスの吐出部からの平均吐出速度をある特定範囲に規定することで、燃焼ガス流内で加熱された原料炭化水素ガスから発生したフラーレン前駆体の燃焼ガス流内での不均一な移動が抑制されてフラーレン前駆体の燃焼ガス流内での滞留時間を一様とすることができると共に、高温で均一に加熱することができ、フラーレンの生成反応を安定して生じさせることができると考えられる。

このため、原料炭化水素含有ガス中の炭素に対するフラーレンの収率を、例えば、0.5%以上かつ1%以下と従来に比較して大きくすることができる。更に、副製したすす状物質中のフラーレン含有率を10%以上かつ30%以下と、従来に比較して大きくすることができる。

【0012】

ここで、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスをフラーレン反応炉内に吐出する際の吐出部からの平均吐出速度が75 cm/秒以下であると、吐出部の下流側

に原料炭化水素ガス及び酸素含有ガスの顕著な吐出流を形成することが困難になる。

そのため、燃焼ガスがフラーレン反応炉の上流側から下流側に向けて流出する流れの形成が顕著に促進されず、燃焼ガスに自己循環流が発生し易くなって好ましくない。

また、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスをフラーレン反応炉内に吐出する際の吐出部からの平均吐出速度が1000 cm/秒を超えると、吐出部の下流側に形成される原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスの吐出流が強くなり過ぎて乱流を形成し易くなる。

このため、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスに発生した乱流によって燃焼ガスが攪拌されることになって、燃焼ガスに循環流が発生し好ましくない。

以上のことから、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスをフラーレン反応炉内に吐出する際の吐出部からの平均吐出速度を75 cm/秒を超えかつ1000 cm/秒以下、好ましくは200 cm/秒以上かつ600 cm/秒以下に規定した。

【0013】

本発明に係るフラーレンの製造方法において、前記フラーレン反応炉内の圧力が20 トール以上かつ100 トール以下、好ましくは30 トール以上かつ50 トール以下であることが好ましい。

フラーレン反応炉内の圧力を20 トール以上かつ100 トール以下、好ましくは30 トール以上かつ50 トール以下にすることにより、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスをフラーレン反応炉内で希薄状態にすることができる。

このため、燃焼が均一に進行して、フラーレン反応炉内の温度をより均一、かつ高温（例えば、1800～2100℃）にすることができる。

【0014】

ここで、フラーレン反応炉内の圧力を20 トール未満にすると、フラーレンの生成には有利となるが、後段の配管やバグフィルターのわずかな圧力損失の増大により炉内の圧力が上昇し、所定の20 トールに保つことが困難となる。

一方、フラーレン反応炉内の圧力が100 トールを超えると、原料炭化水素含有

ガスが加熱分解してフラーレンやフラーレン以外のすすが生成する過程において、すすの生成反応が顕著となり、フラーレンの生成率が悪化する。

以上のことから、フラーレン反応炉内の圧力を20トール以上かつ100トール以下、好ましくは30トール以上かつ50トール以下に規定した。

【0015】

本発明に係るフラーレンの製造方法において、前記原料炭化水素含有ガスが燃焼する際の前記酸素含有ガス中の酸素に対する該原料炭化水素含有ガス中の炭素の元素組成比(C/O比)が1.08以上かつ1.56以下、好ましくは1.1以上かつ1.36以下であることが好ましい。

C/O比を上記の範囲に制御することにより、フラーレンの生成速度を高位に安定化することができる。

【0016】

ここで、C/O比が1.56を超えると、燃焼する原料炭化水素ガスの量が低下して燃焼ガスの温度が高くなり、原料炭化水素含有ガスからはすす状物質が主体として生成される。このため、フラーレン前駆体の生成量が低下すると共に、フラーレン前駆体同士の衝突頻度が低下しフラーレンの生成速度が小さくなって好ましくない。

一方、C/O比が1.08未満になると、火炎中で分解してフラーレンを生成する原料炭化水素ガスの量が少なくなる。このため、得られるフラーレンの収量が減り、好ましくない。

以上のことから、C/O比を1.08以上かつ1.56以下、好ましくは1.1以上かつ1.36以下とするのがよい。

【0017】

本発明に係るフラーレンの製造方法において、前記酸素含有ガスが濃度99%以上の酸素ガスであることが好ましい。

酸素含有ガスの組成を実質的に酸素のみにすることにより、フラーレン反応炉内で発生する燃焼ガスの量を少なくして、燃焼ガスの単位体積当たりの保持熱量を大きくすることができる。

その結果、燃焼ガスの温度を高温、例えば、1600～2100℃、好ましくは

、1700～1900℃にすることができる。

【0018】

本発明に係るフラーレンの製造方法において、前記原料炭化水素含有ガスは予熱されて前記吐出部から前記フラーレン反応炉内に吐出されることが好ましい。

これによって、原料炭化水素ガスが搬送中に液化するのを防止でき、操業が安定すると共に、フラーレン反応炉の燃焼温度を上昇させることができる。

本発明に係るフラーレンの製造方法において、前記酸素含有ガスは予熱されて前記吐出部から前記フラーレン反応炉内に吐出されることが好ましい。

これによって、原料炭化水素含有ガスをフラーレン反応炉内で燃焼させた際に燃焼温度を上昇させることができる。

【0019】

原料炭化水素含有ガスの予熱温度は、原料炭化水素の使用圧力における気化温度以上であることが望ましく、好適には気化温度より10℃以上、より好ましくは20℃以上である。

酸素含有ガスも予熱することが望ましく、原料炭化水素含有ガスと同程度の温度とするが、使用圧力において混合ガスとした場合の自己着火温度以下、望ましくは自己着火温度より10℃以上低い温度とするのがよい。

ここで、原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスの予熱温度を変えて混合ガスの温度を調節することも考えられるが、両ガスの予熱温度の温度差は小さい程よく、温度差をつけるとしても50℃以内とするのがよい。

【0020】

【発明の実施の形態】

続いて、添付した図面を参照しつつ、本発明を具体化した実施の形態につき説明し、本発明の理解に供する。

ここに、図1は本発明の一実施の形態に係るフラーレンの製造方法を適用したフラーレン製造設備の説明図である。

図1に示すように、本発明の一実施の形態に係るフラーレンの製造方法を適用したフラーレン製造設備10は、フラーレン反応炉11と、フラーレン反応炉11から排出されたガス状物からフラーレンを含むすす状物質を回収する分離装置1

2と、分離装置12から排出されるガスを冷却するガス冷却器13と、ガス冷却器13によって降温されたガスを吸引する真空ポンプからなる減圧装置14とを有する。以下、これらについて詳しく説明する。

【0021】

フラーレン反応炉11は、例えば、円筒形状の反応炉本体15と、反応炉本体15の上端側に設けられたバーナ16を有している。

反応炉本体15は、例えば、ステンレス鋼等の耐熱鋼で構成されており、その内側の一部又は全部には、例えばアルミナ質の耐火煉瓦やアルミナ質の不定形耐火材等の耐火物がライニングされている。この方がフラーレン生成部の温度を上げることができフラーレンの生成に好適となるからである。

また、反応炉本体15は、反応炉内で生成したすす状物質がバーナ16の表面上に落下し、長時間の安定運転が阻害されるのを防止するため、鉛直下向きとなっているが、長時間運転を行わない場合には、反応炉本体15を鉛直下向きに規定する必要はなく、反応炉本体15は鉛直上向きでも、斜め上向きでもよい。

【0022】

原料炭化水素含有ガスを供給する原料炭化水素含有ガス供給配管17と、原料炭化水素含有ガス中の原料炭化水素ガスの燃焼に必要な酸素を供給する酸素含有ガス供給配管18とが接続されたバーナ16は、供給された原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスから混合ガスを作製する混合室19と、得られた混合ガスを所定の圧力（例えば、50～200トール、好ましくは、100～150トール）で保持する蓄圧室20と、混合ガスが吐出する複数の図示しない吐出口（例えば、口径が0.1～5mm、好ましくは0.2～3mm）が設けられた吐出部21を有している。

吐出部21としては、種々の形態のものをを用い得るが、良好なガス流を得るためには、小さな口径の吐出口が多数集合した形態のものが好ましく、例えば、口径が0.1～5mmの吐出口を多数備える場合、吐出口の開口面積の合計が吐出部21が分布している領域の横断面積に対して、10～95%、好ましくは50～95%を占めるようにするのがよい。

【0023】

なお、混合室 19、蓄圧室 20、及び吐出部 21 は、例えば、ステンレス鋼等の耐熱鋼で形成することができる。ここで、吐出部 21 は多孔質のセラミック（例えば、ジルコニア、コーディエライト、カーボン）焼結体を用いて構成することも可能であり、多孔質のセラミック焼結体を用いることで吐出部 21 の耐熱性を向上させることができ長時間の安定運転が可能になる。

また、混合室 19 を設けず、原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスをそれぞれ独立にフラーレン反応炉 11 内に導入してもよい。

【0024】

原料炭化水素含有ガス供給配管 17 と、酸素含有ガス供給配管 18 にはそれぞれ熱交換器 22、23 が設けられて、加熱処理（予熱）された原料炭化水素含有ガス、酸素含有ガスがバーナ 16 に供給されるようになっている。更に、熱交換器 22 よりも上流側の原料炭化水素含有ガス供給配管 17 には、原料炭化水素をガス化させる気化装置 24 を配置することもある。

なお、熱交換器 22、23 は両方とも使用するのが好ましいが、場合によっては、熱交換器 22、23 のいずれか一方を省略し、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスのいずれか一方のみを予熱するようにしてもよい。

また、原料炭化水素含有ガス供給配管 17 及び酸素含有ガス供給配管 18 の先部には、バーナ 15 に供給する原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスの流量を調整する流量調節器 25、26 がそれぞれ設けられている。

【0025】

フラーレン反応炉 11 の下端側には、フラーレン反応炉 11 で生成したフラーレンやすず状物質を含む高温の排ガスの排出口 27 が設けられている。この排出口 27 には、ガス降温手段 28 を介して分離装置 12 が接続されている。

ここで、ガス降温手段 28 は、この実施の形態では、周壁を所定温度に冷却された所定長さのパイプ 29 を有し、高温で乱流状態のすず状物質含有気流がこのパイプ 29 内を通過することによって、周囲から抜熱され、所定の温度（例えば、原料炭化水素の液化温度以上でフラーレンの固化温度以下、例えば 400～500℃）まで降温されて、分離装置 12 内に送られている。

【0026】

分離装置 12 は、フラーレン反応炉 11 から発生するすす状物質含有気流中の固形分と気流分を分離するためのもので、内部に高温耐熱フィルター 30 を備える。高温耐熱フィルター 30 は、原料炭化水素含有ガス、燃焼ガスを通過させてフラーレン及びすす状物質を回収するので、ガスの温度に応じて 400～500℃ の耐熱温度を有している。

分離装置 12 の構造は、通常の集塵機等に使用されるバグフィルター構造となっていて、このバグフィルターが前記した高温耐熱フィルター 30 によって構成されている。このような高温耐熱フィルター 30 としては、例えば、日本ポール社製焼結金属フィルターや富士フィルター社製焼結金属フィルター等が挙げられる。フィルター目開きの大きさは、フラーレンを生成させる燃焼条件や煤状物質の性状によって適宜選択する。

また、ガス降温手段 28 により、すす状物質含有気流の温度を 150℃ 程度以下まで下げる場合には、分離装置 12 の内部のフィルターは高温耐熱フィルターである必要はなく、ナイロン、四フッ化エチレン等の材質の通常用いられるフィルターを用いることができる。

【0027】

分離装置 12 には、その上部に定期的に付着した固化物（例えば、すす状物質とフラーレン）を除去する逆洗浄機構 31 が設けられている。

この逆洗浄機構 31、高圧の不活性ガス（例えば、窒素やアルゴン）等を貯留するタンク 32 と、電磁弁 33 とを有し、電磁弁 33 を定期的に短時間パルス的に開けることによって、耐熱フィルター 30 内にガスを入れ、周囲に付着した固化物を下方に落下させ、排出弁 34 を開けて外部に排出できるようになっている。そして、分離装置 12 の上部には、耐熱フィルター 30 を通過したガスを外部に排出するガス排出配管 35 が設けられている。

【0028】

分離装置 12 のガス排出配管 35 には、ガス冷却器 13 が設けられている。このガス冷却器 13 は通常の熱交換器と、同一又は近似した構造となっており、減圧装置 14 に流入するガスの温度を低下させ減圧装置 14 の負荷を低減させるようになっている。また、気流内に含まれる原料炭化水素含有ガス、燃焼ガス中の水

分が液化し、下部のドレーンから排出されるようになっている。

このガス冷却器 13 に後続する減圧装置 14 は通常の真空ポンプからなっている。なお、フラーレンの昇華温度は真空度によっても変化するので、供給する炭素質原料、酸素、不活性ガスの量から、最も効率的にフラーレンを回収できる圧力になるように減圧装置 14 を選定する。

【0029】

各流量調節器 25、26 を用いて原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスの供給量を制御して混合室 19 内に導入することにより、原料炭化水素ガスが燃焼する際の酸素に対する原料炭化水素中の炭素の元素組成比 (C/O 比) を 1.08 以上かつ 1.56 以下、好ましくは 1.1 以上かつ 1.36 以下に調整した混合ガスを作製することができる。

そして作製した混合ガスを蓄圧室 20 内で保持して、吐出部 21 から吐出させることで、混合ガスを、例えば、75 cm/秒を超えかつ 1000 cm/秒以下、好ましくは 200 cm/秒以上かつ 600 cm/秒以下の平均吐出速度で反応炉本体 12 内に安定的に供給することができる。

【0030】

排出口 27 に接続されたパイプ 29 を介して減圧装置 14 で反応炉本体 15 内を排気することができ、反応炉本体 15 内を、例えば、20 トール以上かつ 100 トール以下、好ましくは 30 トール以上かつ 50 トール以下の減圧状態に保持することができる。

このため、吐出部 21 から反応炉本体 15 内に吐出された混合ガスを、この減圧状態で燃焼させながら、生成した燃焼ガスを反応炉本体 15 内から排気口 27 から外部に排出することができる。

【0031】

次に、本発明の一実施の形態に係るフラーレンの製造方法について詳細に説明する。

原料炭化水素含有ガスとしてトルエンガス、酸素含有ガスとして濃度 99% 以上の酸素ガス (以下、純酸素ガスともいう) を用いる。トルエンガスが燃焼する際の酸素に対するトルエン中の炭素の元素組成比 (C/O 比) を 1.08 以上かつ

1. 56 以下、好ましくは 1. 1 以上かつ 1. 36 以下になるように、各流量調節器 25、26 でトルエンガス量及び純酸素ガス量をそれぞれ調整して混合室 16 内に導入して混合ガスを作製する。

次いで、パイプ 29 を介して減圧装置 14 を用いて反応炉本体 15 内を排気しながら、吐出部 21 から混合ガスを、吐出部からの平均吐出速度が、例えば、200～600 cm/秒になるように反応炉本体 12 内に吐出し燃焼させる。

このとき、反応炉本体 15 内が例えば、20 トール以上かつ 100 トール以下、好ましくは 30 トール以上かつ 50 トール以下の減圧状態に維持されるように、減圧装置 14 の排気量を調節する。

【0032】

トルエンガスと酸素ガスの混合ガスは、前記した減圧状態下において燃焼するため、トルエンの燃焼が均一に進行して、反応炉本体 12 内の温度を均一かつ高温（例えば、1600～2100℃、好ましくは 1700～1900℃）にすることが出来る。

また、C/O 比を所定の範囲に制御しているため、未燃焼のトルエンが加熱されて分解する際にすす状物質の生成が抑制されて、フラーレン前駆体が多量に生成する。

このため、生成したフラーレン前駆体同士の衝突の頻度が向上し、フラーレンの生成速度が向上して、フラーレンの収率を上げることが出来る。

【0033】

燃焼ガスの温度を更に上げるためには、混合ガスを反応炉本体 12 内に吐出する前に予熱することが好ましい。

そのため、原料炭化水素含有ガス供給配管 17 と、酸素含有ガス供給配管 18 にそれぞれ熱交換器 22、23 を設けて、トルエンガス及び酸素ガスを加熱処理してからバーナ 16 の混合室 19 に供給する。

ここで、トルエンガスと酸素ガスは混合室 19 で予混合し混合ガスとしてから吐出部 21 からフラーレン反応炉 11 内に吐出し燃焼させているので、混合ガスの温度がトルエンの気化温度以上で自己着火温度未満となるように各熱交換器 22、23 を運転するのがよい。

なお、安定化のため気化温度より 10℃以上、好ましくは 20℃以上高くなる温度範囲がよい。また、安定化のため自己着火温度より 10℃以上、好ましくは 20℃以上低くなる温度範囲がよい。

【0034】

また、混合室 19 を設けず、トルエンガスと酸素ガスをそれぞれ独立にフラーレン反応炉 11 内に導入する場合には、フラーレン反応炉 11 内の上流側で着火する恐れはないため、酸素ガス予熱温度に上限はないが、トルエンガスは 300℃程度で炭化し、原料炭化水素含有ガス供給配管 17 が閉塞するため、炭化温度以下がよい。

なお、トルエンガス及び酸素ガスは両方とも加熱処理することが好ましいが、場合によっては、トルエンガス及び酸素ガスのいずれか一方のみを予熱するようにしてもよい。

【0035】

原料炭化水素としてはトルエンのほかに、例えば、ベンゼン、キシレン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族系炭化水素、クレオソート油、カルボン酸油などの石炭系炭化水素、アセチレン系不飽和炭化水素、エチレン系炭化水素、ペンタンやヘキサン等の脂肪族飽和炭化水素等が使用でき、これらを単独又は任意の割合で混合して使用することもできる。

特に芳香族系炭化水素が好ましく、中でも精製した芳香族系炭化水素を用いることが好ましい。

原料炭化水素ガスの純度は高い方が好ましいが、燃焼温度や原料炭化水素ガスの燃焼反応中での濃度を制御するためにアルゴンガス等の不活性ガスで原料炭化水素ガスを希釈してもよい。

酸素含有ガスとしては、濃度 99%以上の酸素ガス、濃度 99%以上の酸素ガスを窒素やアルゴンガス等の不活性ガスで希釈したもの、空気等が用いられる。

【0036】

続いて、混合ガスを反応炉本体 15 内に所定の速度で吐出させた場合における、トルエンの酸素の下での燃焼及び分解、更にフラーレンの生成状況について説明する。

トルエンは20トール以上かつ100トール以下、好ましくは30トール以上かつ50トール以下の減圧状態下において燃焼するため、反応炉本体15内での燃焼ガスの温度は、例えば、1600～2100℃、好ましくは1700～1900℃の高温になる。このため、未燃焼のトルエンは容易に加熱されて分解し気化して、トルエンの燃焼により発生した燃焼ガス内に拡散する。

ここで、バーナ16の吐出部21からは混合ガスが75cm/秒を超えかつ1000cm/秒以下、好ましくは200cm/秒以上かつ600cm/秒以下の平均吐出速度で吐出しているので、反応炉本体15内には多量の混合ガスが流入することになって、吐出部21の下流側に混合ガスの顕著な吐出流が形成される。このため、トルエンの分解物を含有した燃焼ガスは、フラーレン反応炉11の上流側（バーナ16側）から下流側に向けて流出する一様な流れの形成が促進されることが考えられる。

【0037】

反応炉本体15内の圧力が前述した減圧状態に保持されている下での燃焼であることからトルエンの均一燃焼が促進されて、燃焼ガスの温度は反応炉本体15の軸方向に垂直な方向では実質的に一様になっていると考えられる。

その結果、燃焼ガス流内では自己循環流が発生し難くなる。従って、反応炉本体15内で上流側から下流側に向けて流出する一様な流れの安定化が図られると思われる。

ここで、バーナ16を重力的方向において上方側に設けることにより、燃焼ガスは重力に従って下方に流下することになり、安定化は確実となる。

更に、反応炉本体15内の燃焼ガスは、排出口27に接続されたパイプ29を介して減圧装置14で排気される。これによって、反応炉本体15内で上流側から下流側に向かう一様な流れがより助長されると思われる。

【0038】

燃焼ガス中に拡散したトルエンの分解物は、燃焼ガスによって加熱されてフラーレン前駆体に転化し、フラーレン前駆体は相互に衝突を繰り返しながら、フラーレンに転化していくものと考えられる。

ここで、トルエンの分解物を含有した燃焼ガスの流れが、反応炉本体15内で上

流側から下流側に向かう一様な流れであるため、燃焼ガス中のトルエンの分解物の不均一な移動が抑制され、トルエンの分解物の燃焼ガス内での滞留時間は一樣になる。このため、トルエンの分解物からフラレン前駆体が安定して生成され、と考えられる。

また、生成したフラレン前駆体の燃焼ガス中での不均一な移動も抑制されて、フラレン前駆体の燃焼ガス内での滞留時間が一樣になる。このため、フラレン前駆体からフラレンが安定して生成され、と考えられる。

その結果、トルエン中の炭素に対すフラレンの収率は0.5～1%、副製したすす状物質中のフラレン含有率は10～25%になると考えられる。

【0039】

以上、説明したように、反応炉本体15内にバーナ16から混合ガスを大きな平均吐出速度で吐出することで、フラレンの収率及びすす状物質中のフラレン含有率を共に向上させることが判明した。

ここで、混合ガスをこのような大きな平均吐出速度で吐出するということは、フラレン反応炉11に供給する単位時間当たりの混合ガス量を多くすることを意味し、その結果、フラレン反応炉11に供給するフラレンの原料の供給量は多くなっている。

従って、フラレンの原料の供給量を多くして、フラレンの収率及びすす状物質中のフラレン含有率を高位に維持することができることから、フラレンの生産量を大幅に向上させることができる。

【0040】

(実施例1)

図1に示したフラレン製造設備を用いてフラレンを製造した。

原料炭化水素ガスとしてトルエンガスを使用し、酸素含有ガスには純酸素を使用した。トルエンガスは一旦気化装置でトルエンを加熱してガス状とした後、熱交換器で180℃程度に加熱した。

一方、酸素ガスは酸素タンクから熱交換器に供給し、ここで加熱して180℃とした。そして、バーナ内で予混合し混合ガスとして、フラレン反応炉内に吐出した。

ここで、バーナの吐出部は、外径が250 mmの円板状の多孔質のセラミック焼結体を用いて構成されており、多孔質のセラミック焼結体には25 mm当たり30～50個の孔が吐出口として形成されている。

【0041】

フラーレン反応炉の長さは2000 mm、直径は300 mmであり、フラーレン反応炉の内壁面でバーナの表面部（先端部）の位置に相当する部位から下流側に向かって400 mmの範囲には、例えば、アルミナ質の不定形耐火材でライニング層を構成した。ガス状物の排出口は内径が150 mm、ガス降温手段は内径が150 mm、長さが5000 mmのステンレス鋼製パイプであり、外側は水で水冷した。このガス降温手段により、分離装置に流入するガス状物の温度は500℃に低下していた。

このとき、トルエンガスの流量は143.2 mol/h、酸素ガスは163.1 Nリットル/分であり、酸素に対するトルエン中の炭素の元素組成比は1.14であった。

フラーレン反応炉内の圧力は40 トールで、バーナから吐出された際の混合ガスの平均吐出速度は242 cm/秒であった。

このような条件でフラーレンを製造すると、副製したすす状物質中のフラーレン含有率は20%、トルエンの炭素に対するフラーレンの収率は1%であった。

【0042】

（実施例2）

実施例1で使用したフラーレン製造設備を用いてフラーレンを製造した。

原料炭化水素ガスとしてトルエンガスを使用し、酸素含有ガスには純酸素を使用した。トルエンガスは一旦気化装置でトルエンを加熱してガス状とした後、熱交換器で180℃程度に加熱した。

一方、酸素ガスは酸素タンクから熱交換器に供給し、ここで加熱して180℃とした。そして、バーナ内で予混合して混合ガスとしてフラーレン反応炉内に吐出した。

このとき、トルエンガスの流量は286.3 mol/h、酸素ガスは326.1 Nリットル/分であり、酸素に対するトルエン中の炭素の元素組成比は1.167

であった。

フラーレン反応炉内の圧力は40トールで、バーナから吐出された際の混合ガスの平均吐出速度は484 cm/秒であった。

このような条件でフラーレンを製造すると、副製したすす状物質中のフラーレン含有率は19%、トルエンの炭素に対するフラーレンの収率は0.95%であった。

【0043】

(実験例1)

実施例1で使用したフラーレン製造設備を用いてフラーレンを製造した。

原料炭化水素ガスとしてトルエンガスを使用し、酸素含有ガスには純酸素を使用した。トルエンガスは一旦気化装置でトルエンを加熱してガス状とした後、熱交換器で180℃程度に加熱した。

一方、酸素ガスは酸素タンクから熱交換器に供給し、ここで加熱して180℃とした。そして、バーナ内で予混合して混合ガスとしてフラーレン反応炉内に吐出した。

このとき、酸素に対するトルエン中の炭素の元素組成比、フラーレン反応炉内の圧力を実施例1と同一とし、フラーレン反応炉内にバーナから吐出された際の混合ガスの平均吐出速度を70 cm/秒及び1100 cm/秒とした。

このような条件でフラーレンを製造すると、混合ガスの平均吐出速度が70 cm/秒の場合、副製したすす状物質中のフラーレン含有率は9.3%、トルエンの炭素に対するフラーレンの収率は0.46%であった。

また、混合ガスの平均吐出速度が1100 cm/秒の場合、副製したすす状物質中のフラーレン含有率は8%、トルエンの炭素に対するフラーレンの収率は0.5%であった。

このことから、バーナからの混合ガスの平均吐出速度を70 cm/秒、又は1100 cm/秒とすると、フラーレン収率は低下することがわかる。

なお、本実験例は比較例的ではあるが、収率を考慮しなければフラーレンは製造し得るものであることが判る。

【0044】

(実験例 2)

実施例 1 で使用したフラーレン製造設備を用いてフラーレンを製造した。

原料炭化水素ガスとしてトルエンガスを使用し、酸素含有ガスには純酸素を使用した。トルエンガスは一旦気化装置でトルエンを加熱してガス状とした後、熱交換器で 180℃ 程度に加熱した。

一方、酸素ガスは酸素タンクから熱交換器に供給し、ここで加熱して 180℃ とした。そして、バーナ内で予混合して混合ガスとしてフラーレン反応炉内に吐出した。

このとき、酸素に対するトルエン中の炭素の元素組成比、バーナからの混合ガスの平均吐出速度は実施例 1 と同一とし、フラーレン反応炉内の圧力を 15 トール及び 110 トールとした。

このような条件でフラーレンを製造すると、フラーレン反応炉内の圧力が 15 トールの場合、副製したすす状物質中のフラーレン含有率は 25%、トルエンの炭素に対するフラーレンの収率は 0.6% であった。

また、フラーレン反応炉内の圧力が 110 トールの場合、トルエンの炭素に対する副製したすす状物質中のフラーレン含有率は 10%、トルエンの炭素に対するフラーレンの収率は 0.5% であった。

このことから、フラーレン反応炉内の圧力を 15 トール又は 110 トールとすると、フラーレンを製造し得ることが確認されるが、フラーレン収率は低下することがわかる。

【0045】

(実験例 3)

実施例 1 で使用したフラーレン製造設備を用いてフラーレンを製造した。

原料炭化水素ガスとしてトルエンガスを使用し、酸素含有ガスには純酸素を使用した。トルエンガスは一旦気化装置でトルエンを加熱してガス状とした後、熱交換器で 180℃ 程度に加熱した。

一方、酸素ガスは酸素タンクから熱交換器に供給し、ここで加熱して 180℃ とした。そして、バーナ内で予混合して混合ガスとしてフラーレン反応炉内に吐出した。

このとき、混合ガスのバーナからの平均吐出速度とフラーレン反応炉内の圧力を実施例 1 と同一とし、酸素に対するトルエン中の炭素の元素組成比を 1.00 及び 1.60 とした。

このような条件でフラーレンを製造すると、酸素に対するトルエン中の炭素の元素組成比が 1.00 の場合、副製したすす状物質中のフラーレン含有率は 21%、トルエンの炭素に対するフラーレンの収率は 0.6% であった。

また、酸素に対するトルエン中の炭素の元素組成比が 1.60 の場合、副製したすす状物質中のフラーレン含有率は 9%、トルエンの炭素に対するフラーレンの収率は 0.7% であった。

このことから、酸素に対するトルエン中の炭素の元素組成比を 1.00 又は 1.60 とすると、フラーレン収率は低下することがわかる。

【0046】

以上、本発明の実施の形態を説明したが、本発明は、この実施の形態に限定されるものではなく、明細書に記載した各構成をそれぞれ変更することは可能であり、前記したそれぞれの実施の形態や変形例の一部又は全部を組み合わせる本発明のフラーレンの製造方法を構成する場合も本発明の権利範囲に含まれる。

例えば、熱交換器でそれぞれ加熱したトルエンガスと酸素ガスを別配管でバーナに給し、バーナで混合してから反応炉本体内に吐出したが、熱交換器でそれぞれ加熱したトルエンガスと酸素ガスを混合器で混合して混合ガス状態にしてから混合室を有しないバーナに供給しフラーレン反応炉本体内に吐出するようにしてもよい。この場合も、混合ガスの温度がトルエンの気化温度以上で自己着火温度未満となるように各熱交換器を運転する。

【0047】

また、熱交換器でそれぞれ加熱したトルエンガスと酸素ガスをフラーレン反応炉に設けた吐出部からフラーレン反応炉内に吐出し、フラーレン反応炉内で拡散混合しながら燃焼させるようにすることもできる。この場合、トルエンガスの加熱温度範囲は、気化温度以上で炭化温度未満となる。また、酸素ガスの加熱温度範囲は、トルエンの気化温度以上であれば上限に制限はない。

バーナを反応炉本体の上端側（重力的に上方）に設けたが、フラーレン反応炉の

側部の上側に、あるいは下端側（重力的に下方）にバーナを設けることも可能である。また、バーナを各吐出口毎に分割して設け、それぞれに混合室及び蓄圧室を配置するようにしてもよい。

多孔質セラミック焼結体の板で形成された吐出部を使用した、ステンレス鋼等の耐熱鋼で形成された吐出部を使用してもよい。また、ステンレス鋼製の耐熱金属で形成された微小径ノズルを集合させた吐出部を使用することもできる。

【0048】

【発明の効果】

請求項1～6記載のフラーレンの製造方法においては、原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスがフラーレン反応炉内に吐出される際の吐出部からの平均吐出速度を75cm/秒を超えかつ1000cm/秒以下とするので、フラーレンの原料供給量を多くして、例えば、原料炭化水素含有ガス中の炭素に対するフラーレンの収率を0.5%以上かつ1%以下、副製したすす状物質中のフラーレン含有率を10%以上かつ25%以下と大きくすることができ、フラーレンの生産量を増加させることが可能になる。

【0049】

特に、請求項2記載のフラーレンの製造方法においては、フラーレン反応炉内の圧力が20トール以上かつ100トール以下、好ましくは30トール以上かつ50トール以下であるので、燃焼が均一に進行してフラーレン反応炉内の温度をより均一、かつ高温にすることができ、フラーレンの生成速度を大きくすることが可能になる。

その結果、フラーレンの生産量を増加させることが可能になる。

【0050】

請求項3記載のフラーレンの製造方法においては、原料炭化水素含有ガスが燃焼する際の酸素含有ガス中の酸素に対する原料炭化水素含有ガス中の炭素の元素組成比が1.08以上かつ1.56以下、好ましくは1.1以上かつ1.36以下であるので、すす状物質の生成を抑制してフラーレン前駆体の生成量を向上させることができ、フラーレンの生成速度を高位に安定化することができる。

その結果、フラーレンの生産量を増加させることが可能になる。

【0051】

請求項4記載のフラーレンの製造方法においては、酸素含有ガスが濃度99%以上の酸素ガスであるので、フラーレン反応炉内で発生する燃焼ガスの量を少なくして燃焼ガスの単位体積当たりの保持熱量を大きくすることができ、燃焼ガスの温度を高温にすることが可能になる。

その結果、原料炭化水素ガスの分解が促進されてフラーレン前駆体の生成速度が大きくなると共に、フラーレン前駆体同士の反応が促進されて、フラーレンの生成速度を向上させることが可能となる。

【0052】

請求項5記載のフラーレンの製造方法においては、原料炭化水素含有ガスは予熱されて吐出部からフラーレン反応炉内に吐出されるので、また、請求項6記載のフラーレンの製造方法においては、酸素含有ガスは予熱されて吐出部からフラーレン反応炉内に吐出されるので、フラーレン反応炉の燃焼温度を上昇することができ、フラーレンの製造効率を高めることが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施の形態に係るフラーレンの製造方法を適用したフラーレン製造設備の説明図である。

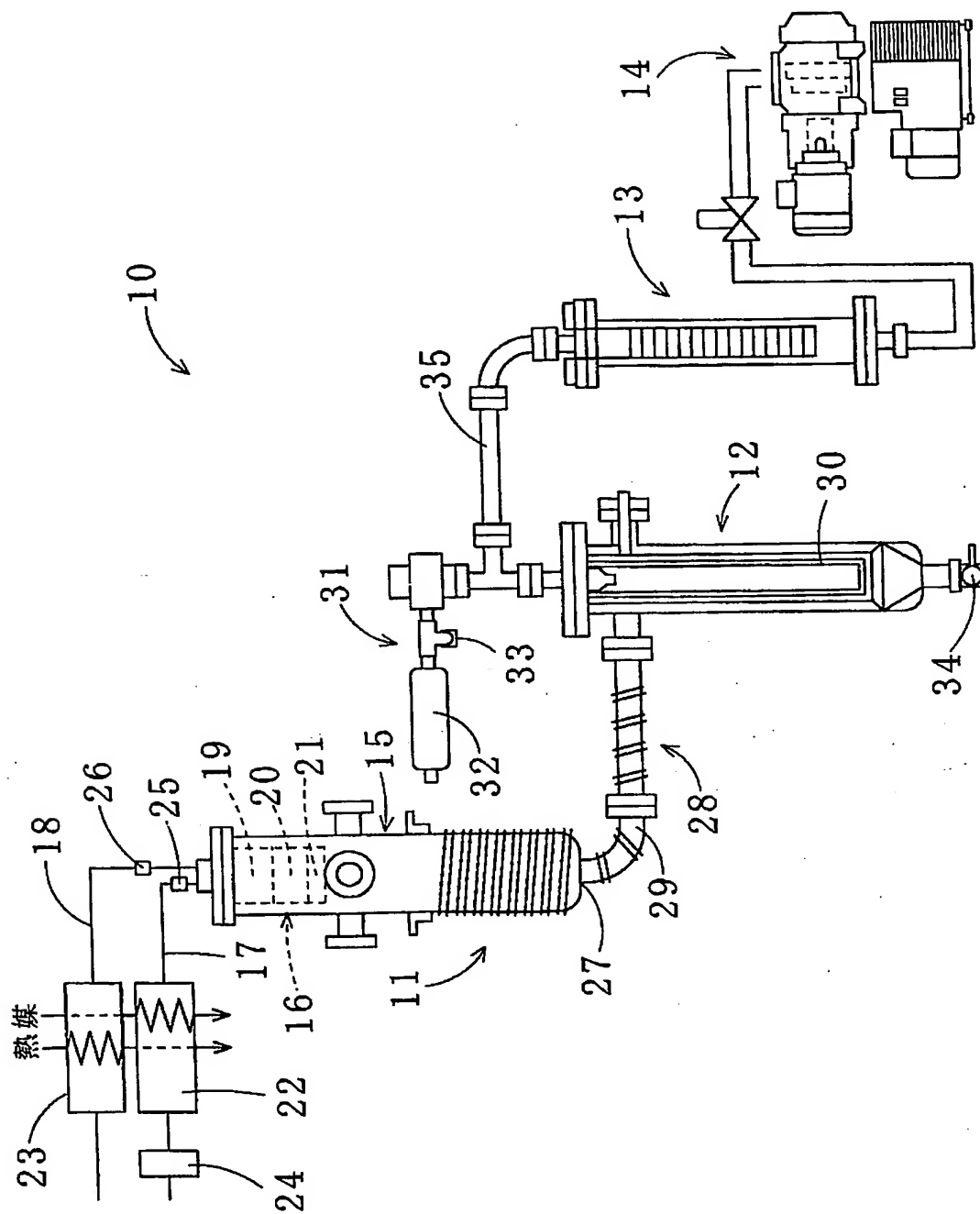
【符号の説明】

10: フラーレン製造設備、11: フラーレン反応炉、12: 分離装置、13: ガス冷却器、14: 減圧装置、15: 反応炉本体、16: バーナ、17: 原料炭化水素含有ガス供給管、18: 酸素含有ガス供給管、19: 混合室、20: 蓄圧室、21: 吐出部、22、23: 熱交換器、24: 気化装置、25、26: 流量調節器、27: 排出口、28: ガス降温手段、29: パイプ、30: 高温耐熱フィルター、31: 逆洗浄機構、32: タンク、33: 電磁弁、34: 排出弁、35: ガス排出配管

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フラーレンの原料供給量を多くしてフラーレンの収率及びすす状物質中のフラーレン含有率を向上させてフラーレンの生産量を増加させることが可能なフラーレン製造方法を提供する。

【解決手段】 原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスをフラーレン反応炉 11 に設けた吐出部 21 からフラーレン反応炉 11 内に吐出し燃焼させてフラーレンを製造する方法において、原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスがフラーレン反応炉 11 内に吐出される際の吐出部 21 からの平均吐出速度を 75 cm/秒を超えかつ 1000 cm/秒以下、好ましくは 200 cm/秒以上かつ 600 cm/秒以下にして、原料炭化水素含有ガス中の炭素に対するフラーレンの収率及び副製したすす状物質中に含まれるフラーレン含有率を大きくする。

【選択図】 図 1

特願 2003-165384

出願人履歴情報

識別番号

[502236286]

1. 変更年月日

2002年 7月 1日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋1丁目8番7号

氏 名

フロンティアカーボン株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.